

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

4



PCT/FR 00/00278

378

10 MARS 2000

REC'D 27 MARS 2000

WIPO

PCT

TR00/378

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 MARS 2000

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE  
17.1.a) OU b)

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine Planche', is enclosed in an oval border.

Martine PLANCHE

SIEGE  
INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimeur est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES <b>15/2/99</b>		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL <b>99 01967 -</b>		cabinet BEAU DE LOMENIE 37 RUE DU VIEUX FAUBOURG 59800 LILLE	
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT <b>59</b> DATE DE DÉPÔT <b>15 FEV. 1999</b>		n° du pouvoir permanent      références du correspondant <b>1H905810/0004FRO</b> date <b>03 20 63 28 30</b>	
<b>2 DEMANDE</b> Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen     demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° _____ <b>Établissement du rapport de recherche</b> <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non			
Titre de l'invention (200 caractères maximum) <b>PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE FIBRE OU D'UN MATERIAU A BASE DE FIBRES EN VUE D'AMELIORER SES PROPRIETES ADSORBANTES ET FIBRE OU MATERIAU A BASE DE FIBRES PRESENTANT DES PROPRIETES ADSORBANTES AMELIOREES</b>			
<b>3 DEMANDEUR (S)</b> n° SIREN : _____ code APE-NAF : _____ Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination		Forme juridique	
<b>UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE</b>			
Nationalité (s) <b>FRANCAISE</b> Adresse (s) complète (s) _____ Pays _____			
<b>CITE SCIENTIFIQUE</b> <b>59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX</b> <b>FRANCE</b>			
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>			
<b>4 INVENTEUR (S)</b> Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée			
<b>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b> <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission			
<b>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE</b> pays d'origine      numéro      date de dépôt      nature de la demande			
<b>7 DIVISIONS</b> antérieures à la présente demande    n° _____ date _____ n° _____ date _____			
<b>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (nom et qualité du signataire - n° d'inscription) <b>F. MATKOWSKA</b> <b>CPI N° 96-0302</b> <b>BEAU DE LOMENIE</b>			
		<b>SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION</b>  <b>BAZIRE</b>	
<b>SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI</b> 			



INSTITUT NATIONAL DE

LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9901967

TITRE DE L'INVENTION :

PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE FIBRE OU D'UN MATERIAU A BASE DE FIBRES  
EN VUE D'AMELIORER SES PROPRIETES ADSORBANTES ET FIBRE OU MATERIAU  
A BASE DE FIBRES PRESENTANT DES PROPRIETES ADSORBANTES AMELIOREES

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

CABINET BEAU DE LOMENIE  
37 RUE DU VIEUX FAUBOURG  
59800 LILLE  
FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

WELTROWSKI Marek  
7935 Salomon Brossard  
QUEBEC  
J4X 1J2 CANADA

MORCELLET Michel  
9, allée de la Touraine  
59650 VILLENEUVE D'ASCQ  
FRANCE

MARTEL Bernard  
408, rue Gambetta  
59000 LILLE  
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du demandeur et/ou mandataire Lille, le 19.3.1999

J.C.HENNION

CABINET BEAU DE LOMENIE  
CPI N° 92-1112



cabinet beau de loménie  
37, rue du Vieux Faubourg  
59800 LILLE

**PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE FIBRE OU D'UN MATERIAU A  
BASE DE FIBRES EN VUE D'AMELIORER SES PROPRIETES  
ADSORBANTES ET FIBRE OU MATERIAU A BASE DE FIBRES  
PRESENTANT DES PROPRIETES ADSORBANTES AMELIOREES**

5

La présente invention concerne un procédé de traitement d'une fibre ou d'un matériau à base de fibres en vue d'améliorer ses propriétés d'adsorption. La présente invention concerne également une fibre ou un matériau à base de fibres, tel qu'un textile, qui présente des propriétés d'adsorption améliorées.

10

L'amélioration des propriétés adsorbantes des fibres permet d'adsorber sur une fibre ou un matériau à base de fibres, différents composés actifs tels que, par exemple, des fragrances, des insecticides, des agents bactéricides, antistatiques, anti-bactériens ou répulsifs. Ce phénomène d'adsorption qui entre en jeu au niveau des fibres permet du fait de la diffusion ultérieure du produit actif adsorbé dans l'atmosphère environnant la fibre (phénomène de relargage) de conférer à cette fibre ou à tout matériau la contenant, les différentes propriétés chimiques du produit actif adsorbé et ceci durant une durée déterminée qui dépend de la vitesse de diffusion du produit adsorbé (vitesse de relargage).

15

Une méthode connue pour améliorer les propriétés adsorbantes d'une fibre est la fixation (greffage) de molécules de cyclodextrine(s) sur la fibre.

20

Les cyclodextrines ( $\alpha$ -cyclodextrine,  $\beta$ -cyclodextrine et  $\gamma$ -cyclodextrine) sont décrites depuis longtemps en tant que molécules ayant des propriétés complexantes, c'est-à-dire comme des molécules capables de piéger de façon réversible certaines autres petites molécules de nature hydrophobe, notamment les molécules aliphatiques ou aromatiques, à partir des solutions, vapeurs, ou mélanges solides ces molécules. Les molécules adsorbées sont liées avec la cyclodextrine par formation de complexes d'inclusion.

25

La vitesse de relargage du produit adsorbé par les cyclodextrines étant faible, les fibres fonctionnalisées par les cyclodextrines sont parfaitement adaptées pour réaliser, d'une part des matériaux à base de fibres, notamment textiles, qui possèdent de façon stable et pendant une longue durée, les propriétés chimiques du produit adsorbé et, d'autre part,

pour réaliser des matériaux adsorbants. Ces matériaux adsorbants trouvent plusieurs applications, notamment, dans l'épuration des eaux et des gaz contaminés.

5 Des matériaux textiles fonctionnalisés avec des cyclodextrines sur lesquelles ont été adsorbés des fragrances, un agent antistatique, un agent anti-microbien, un agent répulsif vis-à-vis des insectes, un agent bactéricide, un insecticide sont décrits, respectivement dans les documents JP-A-06-116871, US-5376287, JP-A-09-315920, JP-A-04-263617, JP-A-09-228144, JP-A-05-311509, US-5670456 et JP-A-03-59178.

10 Des matériaux textiles fonctionnalisés par les cyclodextrines et présentant des propriétés hygroscopiques et d'adsorption des odeurs ont été décrits dans les documents JP-A-06-322670, JP-A-02-127573, JP-A-03-14678, JP-A-08-199478, JP-A-02-251681 et JP-A-04-163372.

15 Des textiles fonctionnalisés avec les cyclodextrines et utilisés comme adsorbants, notamment comme barrières contre les contaminants ont été décrits dans le document US-5776842.

20 Ces exemples ne sont pas limitatifs. Les applications potentielles des textiles fonctionnalisés avec les cyclodextrines sont citées par Denter et Schollmeyer dans le document intitulé Proceedings of the Eighth International Symposium on Cyclodextrins, Budapest, Hungary, 1996, J.Szejtli and L. Szente Eds, Kluwer Academic Publishers.

25 La principale difficulté technique de la fabrication des fibres et textiles fonctionnalisés par les cyclodextrines ou leur complexes d'inclusion est la fixation durable des molécules de cyclodextrine(s) ou de leur complexes d'inclusion sur les fibres et les matériaux textiles. Plusieurs méthodes de fixation ont été élaborées.

Le document US-4357468 décrit une méthode de fixation de cyclodextrine(s) à l'aide d'épichlorhydrine.

30 Les documents EP-A-0697415, DE-A-19520967 et Denter U., Schollmeyer E., J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem. 25(1-3), 197-202 (1996) décrivent une méthode de fixation de cyclodextrines utilisant des composés hétérocycliques chlorés.

Les documents EP-A-488294 et JP-A-03-59178 divulguent une méthode de fixation à l'aide respectivement d'aminosiloxanes et de siloxanes

réactifs.

Le document JP-A-06-322670 concerne une méthode de fixation utilisant une résine à base d'aminosilicone et/ou de polyuréthane.

Le document JP-A-02-127573 décrit une méthode de fixation à l'aide d'un polymère (Hercosett 57) obtenu par la réticulation d'un polyamide avec l'épichlorhydrine.

Le document JP-A-09-228144 décrit une méthode de fixation par incorporation des cyclodextrines ou leurs complexes d'inclusion dans la solution de filage des fibres chimiques.

Enfin, le document DE-A-4035378 décrit une méthode de fixation de cyclodextrine(s) ou de dérivés de cyclodextrine(s) à l'aide de réactifs porteurs de groupes diméthylol urée ou de dérivés de ces groupes qui réagissent à la fois avec un groupe hydroxyle de la cyclodextrine et un groupe fonctionnel de la fibre, liant ainsi la molécule de cyclodextrine à la fibre.

La présente invention propose une nouvelle méthode de fixation de cyclodextrine(s) ou de dérivés de cyclodextrine(s) qui permet de fixer de façon durable des molécules de cyclodextrine(s) ou de dérivés de cyclodextrine(s) sur une fibre ou un matériau à base de fibres, tel que, par exemple, un textile, quelle que soit la nature de la fibre ou du matériau à base de fibres considéré.

La présente invention concerne un procédé de traitement d'une fibre ou d'un matériau à base de fibres, tel que un fil, un matériau textile, tissé, tricoté ou non tissé, un papier ou un cuir, en vue d'améliorer ses propriétés d'adsorption, qui se caractérise par les opérations successives suivantes sur ladite fibre ou ledit matériau : l'application d'un mélange solide de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s), d'au moins un acide poly(carboxylique) et éventuellement d'un catalyseur, le chauffage à une température comprise entre 150°C et 220°C, le lavage à l'eau et le séchage du produit ainsi obtenu.

Le procédé de la présente invention est particulièrement intéressant en ce qu'il s'applique à toute fibre naturelle ou artificielle et à tout type de matériau à base de fibres tel que, par exemple, les matériaux textiles, le papier ou le cuir, qui est apte à supporter l'étape de chauffage sans subir ni de dégradations physiques, ni de dégradations chimiques. En particulier, le

procédé de l'invention s'applique aux fibres et aux fils composés de fibres cellulosiques naturelles et artificielles, de fibres protéiques naturelles et artificielles, de fibres synthétiques telles que les polyesters, polyamides, acryliques, aramides, fluoro-fibres, ou de fibres minérales ainsi qu'aux matériaux à base de fibres et textiles du type textiles tissés, tricotés, non-tissés et contenant un ou plusieurs types des fils et fibres précités.

La fixation des molécules de cyclodextrine(s) sur la fibre ou le matériau à base de fibre est principalement réalisée selon deux mécanismes qui dépendent de la nature chimique de la fibre ou du matériau à base de fibres.

Dans le cas du traitement de fibres ou de matériaux composés de fibres comportant une fonction hydroxyle et/ou amine, le procédé de l'invention permet dans un premier temps, de former un anhydride de l'acide poly(carboxylique) qui réagit avec la fibre ou le matériau à base de fibres en formant une liaison covalente de type amide ou ester entre la fibre ou les fibres du matériau traité et l'acide poly(carboxylique). Ensuite, dans le cas de figure le plus simple, un second anhydride de l'acide poly(carboxylique) lié à la fibre est formé ; celui-ci réagit avec une molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine en créant une liaison ester entre la molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine et celle de l'acide poly(carboxylique). La formation éventuelle d'un anhydre à partir d'une autre fonction carboxyle de l'acide poly(carboxylique) lié à la fibre permet alors la réaction avec une autre molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine. On obtient, selon cette réaction, une ou plusieurs molécules de cyclodextrine(s) ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) liées par une fonction ester à une molécule d'acide poly(carboxylique) qui est elle-même liée par une liaison covalente à une fibre.

De plus, un second type de réaction peut se produire, soit parallèlement soit indépendamment de la réaction de fixation de la cyclodextrine ou du dérivé de cyclodextrine par liaison covalente avec la fibre. Du fait de la présence d'acide poly(carboxylique), il y a formation d'un copolymère de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) et d'acide(s) poly(carboxylique(s)) ; cette copolymérisation produit des copolymères qui sont soit linéaires, soit ramifiés, soit réticulés.

Lorsque le copolymère se forme à partir d'une molécule de cyclodextrine fixée à la fibre par liaison covalente, il présente donc au moins une liaison covalente avec une fibre. Lorsque le copolymère se forme à partir de molécules d'acide poly(carboxylique) et de cyclodextrine et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) non liées à une fibre, il peut néanmoins, s'il est réticulé, c'est-à-dire qu'il forme un réseau tridimensionnel entremêlant ou enrobant la fibre ou les fibres d'un matériau à base de fibres, être fixé, mécaniquement, de manière permanente à la fibre ou au matériau considéré.

Le mécanisme de base mettant en jeu une molécule d'acide poly(carboxylique) et une molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine est vraisemblablement semblable au mécanisme de réticulation de la cellulose avec les acides poly(carboxyliques) en présence d'un catalyseur qui a été proposé par Welsh C.M., dans American Dyestuff Reporter 83(9), 19-26 (1994). Un tel traitement, décrit en particulier dans le document US-4820307 et pratiqué sur la cellulose du coton rend, par réticulation des fibres de coton, les textiles de coton moins froissables. Néanmoins, ce procédé est destiné à modifier les propriétés physiques d'un matériau textile exclusivement constitué de fibres cellulosiques, tel que le coton, et non pas à modifier les propriétés d'adsorption d'une fibre ou d'un matériau à base de fibres, par fixation de cyclodextrine(s) ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s) sur la fibre ou dans la structure du matériau à base de fibres, indépendamment de la nature chimique de cette fibre ou de ce matériau, comme c'est le cas de la présente invention.

Par ailleurs, certaines fibres synthétiques ou matériau à base de telles fibres ne possèdent pas de groupe fonctionnels aptes à réagir selon le mécanisme proposé ci-dessus. Dans ce cas, la fixation de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) est réalisée par la formation d'un copolymère réticulé obtenu par réaction exclusive entre les molécules de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé de cyclodextrine(s) et au moins un acide poly(carboxylique). Le copolymère réticulé ainsi formé enrobe la fibre ou le matériau à base de fibre de façon permanente.

Dans le cas d'une fibre comportant une fonction amine ou hydroxyle comme, par exemple, les fibres kératiniques ou cellulosiques, ou d'un matériau comportant de telles fibres, les deux mécanismes de fixation, à

savoir la fixation par une liaison covalente à la fibre et la formation d'un gainage de copolymère réticulé sur la fibre coexistent.

Un avantage du procédé de l'invention est que du fait de la présence de groupes carboxyliques, à la fois dans le copolymère lié à la fibre et dans le copolymère réticulé enrobant les fibres, les propriétés d'adsorption des odeurs des fibres et matériaux à base de fibres traités par le procédé de l'invention et, dans une moindre mesure, leurs propriétés d'absorption de l'eau sont améliorées.

Un autre avantage du procédé de l'invention est qu'il est économique, facile à mettre en oeuvre avec les équipements conventionnels de l'industrie textile et qu'il ne nécessite pas l'utilisation de réactifs toxiques.

Selon un mode de réalisation préféré, l'application du mélange solide est obtenue par imprégnation de la fibre ou du matériau à base de fibres avec une solution aqueuse de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s), d'au moins un acide poly(carboxylique) et éventuellement d'un catalyseur puis séchage de la fibre imprégnée ou du matériau à base de fibres imprégné.

Cette imprégnation et ce séchage permettent de mieux enrober les fibres du mélange solide réactif et ainsi de réaliser un véritable gainage de leur surface externe, ce qui facilite ultérieurement, à la fois la réaction de fixation de la cyclodextrine sur la fibre et l'obtention d'un dépôt ou enrobage uniforme de copolymère sur la fibre ou les fibres du matériau à base de fibres.

Selon une variante préférée, la fibre ou le matériau à base de fibres est séché à une température comprise entre 40°C et 150°C, de préférence, sensiblement égale ou égale à 110°C avant l'opération de chauffage proprement dit, à une température comprise entre 150°C et 220°C.

Ce séchage préalable est particulièrement recommandé dans le cas des fibres naturelles telles que la laine ou le coton afin d'éviter leur dégradation thermique.

Ce séchage préalable est avantageusement mis en oeuvre pour obt nir un mélange solide gainant la fibre ou les fibres du matériau à base de fibres traité selon le procédé de l'invention, dans le cadre du séchag qui suit l'imprégnation par un solution aqueuse tell que précédemment décrite.

L chauffage proprement dit est destiné à la fixation permanente des molécules de cyclodextrine(s) sur la fibre ou le matériau à base de fibres, par réaction entre l'acide poly(carboxylique) et la fibre ou le matériau à base de fibres (greffage chimique par liaison covalente entre la fibre et la molécule de cyclodextrine ou de dérivé de cyclodextrine, voire de copolymère de cyclodextrine(s) et d'acide(s) poly(carboxylique(s)) et/ou par réaction entre l'acide poly(carboxylique) et la cyclodextrine et/ou le dérivé de cyclodextrine(s) pour former un copolymère réticulé (greffage mécanique par enrobage).

De préférence, l'acide poly(carboxylique) est choisi parmi les acides poly(carboxyliques) acycliques saturés et insaturés ; cycliques saturés et insaturés ; aromatiques, les acides hydroxypoly(carboxyliques), de préférence, l'acide citrique, l'acide polyacrylique, l'acide polyméthacrylique, l'acide 1, 2, 3, 4-butanetétracarboxylique, l'acide maléique, l'acide citraconique, l'acide itaconique, l'acide 1, 2, 3-propanetricarboxylique, l'acide trans-aconitique, l'acide all-cis-1, 2, 3, 4-cyclopentanetétracarboxylique, l'acide méllittique, l'acide oxydisuccinique, l'acide thioidisuccinique.

De préférence, le mélange contient un catalyseur choisi parmi les dihydrogénophosphates, les hydrogénophosphates, les phosphates, les hypophosphites, les phosphites de métaux alcalins, les sels de métaux alcalins des acides polyphosphoriques, les carbonates, les bicarbonates, les acétates, les borates, les hydroxydes de métaux alcalins, les amines aliphatiques et l'ammoniaque, et de préférence, parmi l'hydrogénophosphate de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium et l'hypophosphite de sodium.

De préférence, la cyclodextrine est choisie parmi l' $\alpha$ -cyclodextrine, la  $\beta$ -cyclodextrine et la  $\gamma$ -cyclodextrine et les dérivés de cyclodextrine sont choisis parmi les dérivés hydroxypropyl ou méthylés de l' $\alpha$ -cyclodextrine, de la  $\beta$ -cyclodextrine et de la  $\gamma$ -cyclodextrine.

La présente invention concerne également les fibres ou matériaux à base de fibres qui sont obtenu(e)s, de préférence, selon le procédé précédemment décrit, qui sont choisis parmi les fibres ou les matériaux à base de fibres qui comportent une fonction hydroxyle et/ou une fonction

amine et qui sont liées par liaison covalente, du type ester ou amide, à au moins une molécule de cyclodextrine ou à un copolymère linéaire et/ou ramifié et/ou réticulé composé de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et d'au moins un acide poly(carboxylique).

En particulier, la présente invention concerne les fibres ou les matériaux à base de fibres dont les fibres sont liées à au moins une molécule de cyclodextrine ou à un copolymère linéaire composé de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et d'au moins un acide poly(carboxylique), représenté par les formules générales :

10           .[Cell]-O-CO-[[Ac]-CO-O-[CD]]<sub>n</sub>- ou  
              .[Kér]-NH-CO-[[Ac]-CO-O-[CD]]<sub>n</sub>-

avec n supérieur ou égal à 1 et dans lesquelles :

[Cell] représente la chaîne macromoléculaire d'une fibre cellulosique naturelle ou artificielle ;

15           [Kér] représente la chaîne macromoléculaire d'une fibre protéique naturelle ou artificielle ;

[Ac] représente la chaîne moléculaire d'un acide poly(carboxylique) ; et

[CD] représente la structure moléculaire de l'α-cyclodextrine, la β-cyclodextrine, la γ-cyclodextrine ou un dérivé de cyclodextrine(s), de préférence, un dérivé hydroxypropyl ou méthylé de l'α-cyclodextrine, de la β-cyclodextrine ou de la γ-cyclodextrine.

25           La liaison ester -O-CO- provient de la réaction entre la fonction hydroxyle de la fibre cellulosique et la fonction carboxylique de l'acide poly(carboxylique) tandis que la liaison amide -NH-CO- provient de la réaction entre la fonction amine de la fibre kératinique et la fonction carboxylique de l'acide poly(carboxylique). L'acide poly(carboxylique) subit une réaction d'estérification et/ou d'amidation d'au moins deux de ses fonctions acide carboxylique et la cyclodextrine ou le dérivé de cyclodextrine subit une estérification avec l'acide poly(carboxylique) d'au moins une de ses fonctions hydroxyles.

30           Dans le cas d'une fibre ou d'un matériau à base de fibres qui ne réagissent pas avec les acides poly(carboxyliques), la fibre ou le matériau obtenu par le procédé de l'invention est simplement enrobé d'un copolymère

réticulé de cyclodextrine(s) et d'acide(s) poly(carboxylique(s)). En revanche, lorsque la fibre ou le matériau à base de fibres sont d'origine cellulosique et/ou kératinique ou comportent des fonctions hydroxyle et/ou amine, les molécules de cyclodextrine(s) sont fixées sur la fibre ou le matériau à base de fibres selon les deux modes de fixation précédemment décrits, à savoir, une fixation directe par liaison covalente sur la fibre et un enrobage de la fibre par un copolymère réticulé.

La présente invention vise ces deux sortes de fibres ou matériaux, qu'ils soient ou non obtenus par le procédé de l'invention. Ainsi, la présente invention concerne les fibres ou matériaux à base de fibres sur lesquels des molécules de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) sont uniquement fixées par liaison covalente, les fibres ou matériaux à base de fibres sur lesquels des molécules de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) sont fixées par liaison covalente et par enrobage de la fibre ou des fibres du matériau par un copolymère réticulé de cyclodextrine(s) et les fibres ou matériaux à base de fibres sur lesquels la cyclodextrine est uniquement fixée par enrobage de copolymère réticulé, sans limitation concernant la nature ou la structure de ces fibres ou de ces matériaux à base de fibres .

Ces matériaux peuvent être, par exemple, des textiles tricotés, tissés ou non tissés contenant des fibres cellulosiques et/ou kératinique et/ou synthétiques. Ces fibres ou matériaux à base de fibres renfermant des groupes carboxyliques, présentent d'excellentes propriétés d'adsorption des odeurs et, dans une moindre mesure, des propriétés d'absorption de l'eau améliorées.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture des exemples suivants qui sont donnés, de façon non limitative, en vue de mieux illustrer les caractéristiques du procédé de l'invention et des fibres et matériaux à base de fibres visés par la présente invention.

Les exemples 1 à 11 illustrent le procédé de la présente invention.

Les exemples 12 et 13 illustrent les propriétés adsorbantes des matériaux de la présente invention et leur possible utilisation, notamment pour la fabrication de vêtements anti-moustiques et de moustiquaires.

**Exemple 1**

5 5g d'un tissu de coton blanchi de poids surfacique de 100 g/m<sup>2</sup> ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la β-cyclodextrine (100 g/l), de l'acide citrique (100 g/l) et de l'hydrogénophosphate de sodium [12-hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 100 %. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 5 minutes à 195°C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 18 %.

**Exemple 2**

10 5g d'un tissu de coton blanchi de poids surfacique de 100 g/m<sup>2</sup> ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la β-cyclodextrine (100 g/l), de l'acide citrique (100 g/l) et du dihydrogénophosphate de sodium [hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 100 %. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 3 minutes à 195°C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 13 %.

**Exemple 3**

20 5g d'un tissu de coton blanchi de poids surfacique de 100 g/m<sup>2</sup> ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la β-cyclodextrine (100 g/l) de l'acide citrique (100 g/l) et de l'hypophosphite de sodium [hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 100 %. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 5 minutes à 195°C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 12%.

**Exemple 4**

25 5g d'un tissu de coton blanchi de poids surfacique de 100 g/m<sup>2</sup> ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la β-cyclodextrine (100 g/l), de l'acide 1,2,3,4-butanetétracarboxylique (100 g/l) et du dihydrogénophosphate de sodium [hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 100 %. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 5 minutes à 195°C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 18%.

**Exemple 5**

5g d'un tissu de coton blanchi de poids surfacique de 100 g/m<sup>2</sup> ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la  $\beta$ -cyclodextrine (100 g/l), de l'acide polyacrylique (100 g/l) et de l'hypophosphite de sodium [hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 100%. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 5 minutes à 195°C, lavé abondamment avec l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 19 %.

Exemple 6

10 5g d'un tissu de coton blanchi de poids surfacique de 100 g/m<sup>2</sup> ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la  $\gamma$ -cyclodextrine (150 g/l), de l'acide 1,2,3,4-butanetétracarboxylique (100 g/l) et de l'hypophosphite de sodium [hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 100 %. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 5 minutes à 195 °C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 22 %.

15 Exemple 7

20 5 g d'un tissu du coton blanchi de poids surfacique de 100 g/m<sup>2</sup> ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de l' $\alpha$ -cyclodextrine (150 g/l), de l'acide polyacrylique (100 g/l) et de l'hypophosphite de sodium [hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 100%. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90 °C, puis traité pendant 5 minutes à 195 °C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 22 %.

25 Exemple 8

30 5g d'un tissu de laine de poids surfacique de 120 g/m<sup>2</sup> ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la  $\beta$ -cyclodextrine (150 g/l), de l'acide 1,2,3,4-butanetétracarboxylique (100 g/l) et de l'hypophosphite de sodium [hydrate] (60 g/l). Le taux d'emport a été de 100%. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 5 minutes à 195 °C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 20 %.

Exemple 9

5g d'un tissu de polyester hydrolysé de poids surfacique de 130 g/m<sup>2</sup> ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la  $\beta$ -cyclodextrine (100 g/l), de l'acide citrique (100 g/l) et de l'hydrogénophosphate de sodium [12-hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 90 %. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90°C, puis traité pendant 5 minutes à 190°C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 19 %.

Exemple 10

10 5g d'un tissu de polyester de poids surfacique de 100 g/m<sup>2</sup> ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la  $\beta$ -cyclodextrine (100 g/l), de l'acide citrique (100 g/l) et de l'hydrogénophosphate de sodium [12-hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 32 %. Le tissu a été séché pendant 3 minutes à 90 °C, puis traité pendant 5 minutes à 190°C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec 15 du tissu a été de 6 %.

Exemple 11

20 5g d'un tricot de polyacrylonitrile de poids surfacique de 300 g/m<sup>2</sup> ont été imprégnés à l'aide d'un foulard avec une solution aqueuse contenant de la  $\beta$ -cyclodextrine (100g/l), de l'acide citrique (100 g/l) et de l'hydrogénophosphate de sodium [12-hydrate] (30 g/l). Le taux d'emport a été de 90 %. Le tissu a été séché pendant 7 minutes à 90 °C, puis traité pendant 5 minutes à 180 °C, lavé abondamment à l'eau et séché. Le gain de poids sec du tissu a été de 8 %.

Exemple 12

25 Cet exemple illustre les propriétés adsorbantes des tissus fonctionnalisés avec la  $\beta$ -cyclodextrine selon le procédé de l'invention. Il est connu que les cyclodextrines sont capables de former des complexes d'inclusion avec la phénolphthaleine. Six échantillons de tissus fonctionnalisés avec la  $\beta$ -cyclodextrine selon le procédé de l'invention, de masse connue et 30 contenant différentes quantités de  $\beta$ -cyclodextrine ont été placés dans des solutions de phénolphthaleine de concentration connue. La variation de la concentration en phénolphthaleine libre dans chaque solution ( $A_0-A_{96}$ ) a été

mesurée par spectroscopie dans la région visible à 552,4nm après 96 heures. Les changements de concentration de phénolphthaleine exprimés par la variation de la densité optique par gramme de tissu fonctionnalisé sont présentés dans le tableau ci-dessous:

5

Taux en poids de β-cyclodextrine fixée sur le tissu (%)	0	1,8	3,6	5,4	6,0	6,6
A <sub>0</sub> -A <sub>96</sub> /g de tissu	0,5	1,3	1,8	2,2	2,4	2,6

10

Le taux de cyclodextrine fixé sur les textiles a été mesuré par la différence en gain de poids sec entre un tissu traité par un mélange cyclodextrine/acide poly(carboxylique)/catalyseur, et un tissu traité par un mélange acide poly(carboxylique)/catalyseur.

#### Exemple 13

15

20

Cet exemple illustre l'utilisation des matériaux textiles de l'invention qui ont été obtenus par le procédé de l'invention en tant que textiles ayant des propriétés répulsives vis-à-vis des moustiques. Le diéthyltoluamide (DEET) est un répulsif synthétique actif contre les moustiques bien connu et couramment utilisé. Trois échantillons de tissu de coton, de poids connu, fonctionnalisés avec les cyclodextrines et obtenus selon le procédé de l'invention, à l'aide d'acide citrique, d'hydrogénophosphate de sodium [12 hydrate] et des α-, β- et γ-cyclodextrines ont été placés dans des solutions de DEET de concentration connue. L'adsorption du DEET sur les matériaux textiles a été déterminé par la mesure du changement de l'absorbance à 270nm de la solution initiale après 96 heures. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

25

Echantillon	Type de cyclodextrine utilisé pour la fonctionnalisation	Gain de poids après la fonctionnalisation (%)	$A_0 - A_{96} / g$ de tissu
1	$\alpha$ -cyclodextrine	14	0,24
2	$\beta$ -cyclodextrine	15	0,36
3	$\gamma$ -cyclodextrine	15	0,34

Les échantillons cités ci-dessus ont été testés avec succès, en tant que textiles répulsifs actifs contre les moustiques. Les propriété répulsives des tissus ont été évaluées après imprégnation de DEET suivi des traitements suivants: vieillissement par exposition à l'air libre pendant plusieurs semaines, irradiation au moyen d'une lampe U.V, élévation en température, lavage à l'eau. Dans certains cas, le témoin à base de coton non fonctionnalisé avec une cyclodextrine, simplement imprégné avec du DEET et ayant subi un traitement identique, avait perdu 100 % de son efficacité, tandis que les tissus de la présente invention qui ont été imprégnés avec du DEET ont gardé 100% de leur efficacité répulsive vis-à-vis des moustiques.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'une fibre ou d'un matériau à base de fibres tel que un fil, un matériau textile, tissé, tricoté ou non tissé, un papier ou un cuir, en vue d'améliorer ses propriétés d'adsorption, caractérisé par les opérations successives suivantes sur ladite fibre ou ledit matériau :
  - a) application d'un mélange solide de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s), d'au moins un acide poly(carboxylique) et éventuellement d'un catalyseur ;
  - b) chauffage à une température comprise entre 150°C et 220°C ;
  - c) lavage à l'eau ; et
  - d) séchage.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'application du mélange solide est obtenue par imprégnation de la fibre ou du matériau à base de fibres avec une solution aqueuse de cyclodextrine(s) et/ou de dérivé(s) de cyclodextrine(s), d'au moins un acide poly(carboxylique) et éventuellement d'un catalyseur et par séchage de la fibre imprégnée ou du matériau à base de fibre imprégné.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la fibre ou le matériau à base de fibres est séché à une température comprise entre 40°C et 150°C, de préférence, sensiblement égale ou égale à 110°C avant l'opération de chauffage proprement dit, à une température comprise entre 150°C et 220°C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'acide poly(carboxylique) est choisi parmi les acides poly(carboxyliques) acycliques saturés et insaturés ; cycliques saturés et insaturés ; aromatiques, les acides hydroxypoly(carboxyliques), l'acide citrique, l'acide polyacrylique, l'acide polyméthacrylique, l'acide 1, 2, 3, 4-butanetétracarboxylique, l'acide maléique, l'acide citraconique, l'acide itaconique, l'acide 1, 2, 3-propanetricarboxylique, l'acide trans-aconitique, l'acide all-cis-1, 2, 3, 4-cyclopantanetétracarboxylique, l'acide méllittique, l'acide oxydisuccinique, l'acide thiodisuccinique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les dihydrogénophosphates, les hydrogénophosphates, les phosphates, les hypophosphites, les phosphites de métaux alcalins, les sels de métaux alcalins des acides polyphosphoriques, les carbonates, les bicarbonates, les acétates, les borates, les hydroxydes de métaux alcalins, les amines aliphatiques et l'ammoniaque, et de préférence, parmi l'hydrogénophosphate de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium et l'hypophosphite de sodium.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la cyclodextrine est choisie parmi l' $\alpha$ -cyclodextrine, la  $\beta$ -cyclodextrine et la  $\gamma$ -cyclodextrine et en ce que les dérivés de cyclodextrine sont choisis parmi les dérivés hydroxypropyl ou méthylés de l' $\alpha$ -cyclodextrine, de la  $\beta$ -cyclodextrine et de la  $\gamma$ -cyclodextrine.

15. Fibre ou matériau à base de fibres obtenu(e) de préférence selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, la fibre ou les fibres du matériau à base de fibres étant choisies parmi les fibres comportant une fonction hydroxyle et/ou une fonction amine, la fibre ou les fibres dudit matériau à base de fibres sont liées par liaison covalente, du type amide ou ester, à au moins une molécule de cyclodextrine ou à un copolymère linéaire et/ou ramifié et/ou réticulé composé de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et d'au moins un acide poly(carboxylique).

20. Fibre ou matériau à base de fibres selon la revendication 7, caractérisé en ce que la fibre ou les fibres dudit matériau à base de fibres sont liées à au moins une molécule de cyclodextrine(s) ou à un copolymère linéaire composé de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et d'au moins un acide poly(carboxylique), représenté par les formules générales :



25. avec n supérieur ou égal à 1 et dans lesquelles :

30. [Cell] représente la chaîne macromoléculaire d'une fibre cellulosique naturelle ou artificielle ;

[Kér] représente la chaîne macromoléculaire d'une fibre protéique naturelle ou artificielle ;

[Ac] représente la chaîne moléculaire d'un acide poly(carboxylique) ; et

[CD] représente la structure moléculaire de l' $\alpha$ -cyclodextrine, la  $\beta$ -cyclodextrine, la  $\gamma$ -cyclodextrine ou un dérivé de cyclodextrine(s), de préférence, un dérivé hydroxypropyl ou méthylé de l' $\alpha$ -cyclodextrine, de la  $\beta$ -cyclodextrine ou de la  $\gamma$ -cyclodextrine.

9. Fibre ou matériau à base de fibres selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que l'acide poly(carboxylique) est choisi parmi les acides poly(carboxyliques) acycliques saturés et insaturés ; cycliques saturés et insaturés ; aromatiques, les acides hydroxypoly(carboxyliques), de préférence, l'acide citrique, l'acide polyacrylique, l'acide polyméthacrylique, l'acide 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylique, l'acide maléique, l'acide citraconique, l'acide itaconique, l'acide 1, 2, 3-propanetricarboxylique, l'acide trans-aconitique, l'acide all-cis-1, 2, 3, 4-cyclopentanetétracarboxylique, l'acide méllittique, l'acide oxydisuccinique, l'acide thiodisuccinique.

10. Fibre ou matériau à base de fibres obtenu(e), de préférence, selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite fibre ou les fibres dudit matériau sont au moins partiellement enrobées d'un copolymère réticulé composé de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et d'au moins un acide poly(carboxylique).

11. Fibre ou matériau à base de fibres selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'acide poly(carboxylique) est choisi parmi les acides poly(carboxyliques) acycliques saturés et insaturés ; cycliques saturés et insaturés ; aromatiques, les acides hydroxypoly(carboxyliques), l'acide citrique, l'acide polyacrylique, l'acide polyméthacrylique, l'acide 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylique, l'acide maléique, l'acide citraconique, l'acide itaconique, l'acide 1, 2, 3-propanetricarboxylique, l'acide trans-aconitique, l'acide all-cis-1, 2, 3, 4-cyclopentanetétracarboxylique, l'acide méllittique, l'acide oxydisuccinique, l'acide thiodisuccinique.

les phosphates, les hypophosphites, les phosphites de métaux alcalins, les sels de métaux alcalins des acides polyphosphoriques, les carbonates, les bicarbonates, les acétates, les borates, les hydroxyds de métaux alcalins, les amines aliphatiques et l'ammoniaque, et de préférence, parmi l'hydrogénophosphate de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium et l'hypophosphite de sodium.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la cyclodextrine est choisie parmi l' $\alpha$ -cyclodextrine, la  $\beta$ -cyclodextrine et la  $\gamma$ -cyclodextrine et en ce que les dérivés de cyclodextrine sont choisis parmi les dérivés hydroxypropyl ou méthylés de l' $\alpha$ -cyclodextrine, de la  $\beta$ -cyclodextrine et de la  $\gamma$ -cyclodextrine.

7. Fibre ou matériau à base de fibres obtenu(e) de préférence selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, la fibre ou les fibres du matériau à base de fibres étant choisies parmi les fibres comportant une fonction hydroxyle et/ou une fonction amine, la fibre ou les fibres dudit matériau à base de fibres sont liées par liaison covalente, du type amide ou ester, à au moins une molécule de cyclodextrine ou à un copolymère linéaire et/ou ramifié et/ou réticulé composé de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et d'au moins un acide poly(carboxylique), ledit copolymère comportant des groupes carboxyliques.

8. Fibre ou matériau à base de fibres selon la revendication 7, caractérisé en ce que la fibre ou les fibres dudit matériau à base de fibres sont liées à au moins une molécule de cyclodextrine(s) ou à un copolymère linéaire composé de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et d'au moins un acide poly(carboxylique), représenté par les formules générales :



avec n supérieur ou égal à 1 et dans lesquelles :

[Cell] représente la chaîne macromoléculaire d'une fibre cellulosique naturelle ou artificielle ;

[Kér] représente la chaîne macromoléculaire d'une fibre protéique naturelle ou artificielle ;

[Ac] représente la chaîne moléculaire d'un acide poly(carboxylique); et

[CD] représente la structure moléculaire de l' $\alpha$ -cyclodextrine, la  $\beta$ -cyclodextrine, la  $\gamma$ -cyclodextrine ou un dérivé de cyclodextrine(s), de préférence, un dérivé hydroxypropyl

ou méthylé d' l' $\alpha$ -cyclodextrine, de la  $\beta$ -cyclodextrine ou de la  $\gamma$ -cyclodextrine.

9. Fibré ou matériau à base de fibres selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce qu'un acide poly(carboxylique) est choisi parmi les acides poly(carboxyliques) acycliques saturés et insaturés ; cycliques saturés et insaturés ; aromatiques, les acides hydroxypoly(carboxyliques), de préférence, l'acide citrique, l'acide polyacrylique, l'acide polyméthacrylique, l'acide 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylique, l'acide maléique, l'acide citraconique, l'acide itaconique, l'acide 1, 2, 3-propanetricarboxylique, l'acide aconitique, l'acide all-cis-1, 2, 3, 4-cyclopentanetétracarboxylique, l'acide méllittique, l'acide oxydisuccinique, l'acide thioidisuccinique.

10. Fibre ou matériau à base de fibres obtenu(e), de préférence, selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite fibre ou les fibres dudit matériau sont au moins partiellement enrobées d'un copolymère réticulé composé de cyclodextrine(s) et/ou de dérivés de cyclodextrine(s) et d'au moins un acide poly(carboxylique), ledit copolymère comportant des groupes carboxyliques.

11. Fibre ou matériau à base de fibres selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'acide poly(carboxylique) est choisi parmi les acides poly(carboxyliques) acycliques saturés et insaturés ; cycliques saturés et insaturés ; aromatiques, les acides hydroxypoly(carboxyliques), l'acide citrique, l'acide polyacrylique, l'acide polyméthacrylique, l'acide 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylique, l'acide 1, 2, 3-propanetricarboxylique, l'acide trans-aconitique, l'acide all-cis-1, 2, 3, 4-cyclopentanetétracarboxylique, l'acide méllittique, l'acide oxydisuccinique, l'acide thioidisuccinique.

12. Fibre ou matériau à base de fibres selon l'une quelconque des revendications 7 à 11 caractérisé en ce qu'un agent présentant des propriétés répulsives vis à vis des moustiques est adsorbé sur ladite fibre ou ledit matériau.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**